



TITLE:

Molecular Design for Precise Sequence Control and Functions of Alternating Copolymers(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nishimori, Kana

CITATION:

Nishimori, Kana. Molecular Design for Precise Sequence Control and Functions of Alternating Copolymers. 京都大学, 2020, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2020-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k22470>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により全文は2022-06-08に公開; 許諾条件により要約は2021-03-22に公開; "Sequence Analysis for Alternating Copolymers by MALDI-TOF-MS: Importance of Initiator Selectivity for Comonomer Pair" Macromol. Rapid Commun., 2016, 37, 1414-1420. (DOI:10.1002/marc.201600251), "Design of Maleimide Monomer for Higher Level of Alternating Sequence in Radical Copolymerization with Styrene" J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2019, 57, 367-375. (DOI:10.1002/pola.29191), Design of "Thermoresponsive Polymers Toward Antibody Purification" ACS Appl. Polym. Mater. 2019, 1, 8, 1925-1929. (DOI:10.1021/acsapm.9b00137)

京都大学	博士（工学）	氏名	西森 加奈
論文題目	Molecular Design for Precise Sequence Control and Functions of Alternating Copolymers (交互共重合体の配列精密制御と機能創出に向けた分子設計)		
(論文内容の要旨)			
<p>ラジカル共重合はポリマーの物性や機能をチューニングするのに有用であり、これまで機能性高分子材料の開発に広く用いられてきた。共重合体のモノマー配列は組み合わせるモノマーのモノマー反応性比、重合手法（フリーラジカル重合、リビングラジカル重合）によって決まり、ランダム共重合体、ブロック共重合体などが主に研究され、材料として応用されてきた。近年、高分子合成制御の観点から、さらにより高機能な材料の開発に向けてモノマー配列を制御する研究が活発化している。中でも交互共重合体は分子間・分子内で組成分布がなく、ホモシーケンスがないことが特徴であり、他の共重合体（ランダム、ブロック、グラジエント共重合体）とは異なる機能特性が期待できることから、大変興味深い共重合体である。</p> <p>本論文は、置換基設計が可能なスチレン・マレイミド誘導体の交互ラジカル共重合において、開始剤やモノマー等の分子設計を通して交互共重合体の精密合成から機能性材料への展開を行った研究であり、緒論と本論 3 編 8 章で構成され、交互共重合体の精密合成、配列解析、自己組織化挙動解析、機能について、包括的にまとめられている。</p> <p>緒論では、交互ラジカル共重合について概説し、交互共重合に関する先行研究を述べるとともに研究目的を明確にし、ついで本論文の構成と概要を述べている。</p> <p>第 1 編（第 1 章―第 3 章）では、置換基設計が可能なスチレン・マレイミド誘導体の交互ラジカル共重合において、開始剤やモノマー設計を通して高度に一次構造が制御された交互共重合体の精密合成を行い、MALDI-TOF-MS によって配列を解析した。</p> <p>第 1 章では、側鎖に電子吸引性のエステル基を 2 つ持つ臭素型開始剤が、スチレンに選択的に反応することを見出した。このスチレン選択性開始剤をスチレン・マレイミド誘導体のリビングラジカル共重合（10 量体条件）に用いることにより、交互共重合体の開始末端の構造を精密に制御することを達成した。さらに、この時共重合体の分子量と一次構造が 1 : 1 で対応するために、MALDI-TOF-MS における配列解析も可能にした。</p> <p>第 2 章では、第 1 章で見出したスチレン選択性開始剤を用いてスチレン・エチルマレイミドの共重合（100 量体条件）を行い、その配列を MALDI-TOF-MS で解析したところ、重合の進行とともに配列エラーが蓄積し、従来交互共重合すると考えられてきたスチレン・エチルマレイミドの共重合体は、交互配列の精度が高くないことを見出した。そこで、エチルマレイミドの側鎖の CH₃ 基を電子吸引性の CF₃ 基に変換した、電子吸引性を高めたマレイミド(CF₃-MI)を設計した。スチレンとのモノマー反応性比を比較すると、エチルマレイミドと CF₃-MI の両者に明確な違いは見られなかったが、MALDI-TOF-MS による配列解析によって、CF₃-MI とスチレンの共重合体の配列が高い交互性を持つことを明らかにした。さらに、今後の機能性材料への展開を見据えて、電子吸引性でありながら置換基設計が可能な N-アルコキシマレイミドを新たに設計し、種々の置換基を有する高い交互性の共重合体の合成に成功した。</p> <p>第 3 章では、種々の機能基を導入した高い交互性の共重合体をより簡便に合成するために、電子吸引性であり、一級アミンと反応して定量的にアミドを与える NHS 活性</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	西森 加奈
<p>エステルに着目し，NHS 活性エステルをフェニルマレイミドのパラ位に有する NHS-PhMI を設計した。NHS-PhMI をフェノール誘導体である t-ブトキシスチレン (tBOS) と共重合し，その後一級アミンと酸を作用させることにより，種々のアミド基とフェノールを側鎖に有する，交互性の高い共重合体の合成を達成した。</p> <p>第 2 編（第 4 章―第 7 章）では，スチレン・マレイミド誘導体の交互共重合体に対して，側鎖の置換基を合理的に設計し，比較となるホモポリマーとともに大量に合成し，その自己組織化挙動や振る舞いを調べ，交互共重合体のユニークな特性を見出した。</p> <p>第 4 章では，側鎖に非極性の長鎖アルキル基と極性かつ水素結合性のフェノールを有する交互共重合体が芳香族溶媒中で感温性物理ゲルを形成することを見出した。ゲルは，フェノールのコアをアルキル基が覆っているような，コアシェル型のフィブリルが絡まりあった構造を有し，フェノール間の水素結合がゲル化に寄与していることがわかった。ゲルの特性（ゲル化温度，ゲル硬さ，ゲル化濃度等）は，交互共重合体の分子量やアルキル基の長さによってチューニング可能であった。</p> <p>第 5 章では，第 4 章で見出したゲルに対して新たな架橋剤となるビピリジンを添加すると，フェノールとピリジン間の動的な相互作用によりゲル特性（ゲルの硬さ，タフネス等）やナノ構造が変化することを見出した。また，それら特性や構造はビピリジンの 2 つのピリジンユニット間のスペーサーの分子構造に依存した。</p> <p>第 6 章では，ユニークな自己組織化を期待して，交互共重合にブロック共重合を組み合わせるにより，共通のアルキルマレイミド C を持つ 2 つの交互配列セグメント（A：スチレン，B：4-ビニルフェノール）が繋がった 3 成分のジブロック共重合体 $-(AC)_n-b-(BC)_m-$ を合成した。アニールしたサンプルの SAXS 測定において，アルキルマレイミド C のアルキル基の長さが短い（エチル基）場合には，ブロックセグメント間の相分離に由来するピークのみが観測され，アルキル基が長い場合（ドデシル基，オクタデシル基）には，ビニルフェノールとアルキルマレイミドの側鎖間の相分離に由来するピークのみが観測され，ジブロック共重合体の相分離挙動がアルキル基の長さにより変化した。</p> <p>第 7 章では，側鎖にカテコールと長鎖アルキル基を有する交互共重合体が，ガラス基板に対する高い接着能を示すとともに，高い撥水性を示すことを明らかにした。ガラスとポリマー膜の界面，空気とポリマー膜の界面のそれぞれにおいて，カテコールとアルキル側鎖間の相分離が誘起されたために，相反する性質である接着能と撥水性を両立できたと考えられる。</p> <p>第 3 編（第 8 章）では，温度という温和な条件で抗体を吸着・脱着できる抗体精製材料の開発を目指して，2 種の官能基を両末端に位置制御導入した感温性のポリイソプロピルアクリルアミド（PNIPAM）共重合体を精密合成した。PNIPAM が LCST 温度の前で凝集構造が変化することを利用することで，温度変化による抗体の吸着・脱着が達成されることが考えられた。SPR によって高温（36 °C）・低温（20 °C）条件における抗体の吸着挙動を評価した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文はスチレン・マレイミド誘導体の交互ラジカル共重合において、分子設計による交互共重合体の精密合成と、得られた交互共重合体の配列解析、そして交互共重合体の自己組織化挙動と機能特性についてまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 開始剤のモノマー選択性を制御することにより、交互共重合体の開始末端構造を精密に制御することに成功した。また、開始末端の制御により MALDI-TOF-MS による共重合体の配列解析も可能にした。
2. 従来交互共重合すると考えられてきたスチレン・エチルマレイミドの共重合体は、重合の進行とともに配列エラーが蓄積し、交互配列の精度が高くないことを初めて見出した。
3. 電子吸引性であり一級アミンを作用することによりアミドに変換可能な NHS 活性エステルをフェニルマレイミド側鎖に導入した NHS-PhMI を設計し、スチレンと共重合して種々の一級アミンと酸を作用させることにより、種々の置換基とフェノールを側鎖に有する交互共重合体の精密合成を達成した。
4. 側鎖にフェノールと長鎖アルキル基を有する交互共重合が、芳香族溶媒中で感温性の物理ゲルを形成することを見出した。また、ゲルの特性は、共重合体の分子量やアルキル基の長さによって制御可能であることを見出した。本ゲルは、フェノールのコアをアルキル基が覆っているようなフィブリル状の凝集体が絡まり合った構造を形成していることを明らかにした。さらに、本ゲルに対してピピリジンを添加することにより、ゲルの特性やナノ構造を制御できることを見出した。
5. 共通のアルキルマレイミドユニット C を有する 2 つの交互配列セグメントが繋がった三成分のジブロック共重合体-(AC)_n-b-(BC)_m-を合成し、その相分離挙動がマレイミドユニット C のアルキル基の長さによって変化することを見出した。
6. 側鎖にカテコールと長鎖アルキル基を有する交互共重合体が、ガラス基板に対する高い接着能と撥水性を示すことを見出した。基板または空気とポリマー界面における側鎖間の相分離によって、接着能と撥水性の両立が達成できた。

以上、本論文は交互共重合体の精密合成と機能特性に関する研究をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、令和 3 年 3 月 23 日より、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものを公表することを認める。